

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI  
(c) 2005 Thomson Derwent. All rts. reserv.

008491258

WPI Acc No: 1990-378258/199051

XRAM Acc No: C90-164753

Prepn. of tartaric acid from bitartrate(s) - by electro-chemical method  
partic. potassium bitartrate, which is produced as a bi-prod in wine  
making

Patent Assignee: CNRS CENT NAT RECH SCI (CNRS )

Inventor: AUDINOS R; PACI S

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
FR 2646421	A	19901102	FR 896141	A	19890426	199051 B

Priority Applications (No Type Date): FR 896141 A 19890426

Abstract (Basic): FR 2646421 A

The initial vol. of sulphuric acid in the cell (28) = 5 l. Temp. =  
ambient = 16 deg.C Voltage applied = 10 volts Current density (after 1  
hr) = 66.5 A/m<sup>2</sup> (critical current density = 95A/m<sup>2</sup>) Duration = 10 hrs.  
At the end of this time concns. = tartaric acid 9.5 g/l neutral  
tartrate 1.35 g/l Analysis of the tartaric acid soln. by UV and  
emission spectroscopy gave less than 5% impurity.

Dwg.1/7

Title Terms: PREPARATION; TARTARIC; ACID; BI; TARTRATE; ELECTRO; CHEMICAL;  
METHOD; POTASSIUM; BI; TARTRATE; PRODUCE; BI; PRODUCT; WINE

Derwent Class: B07; D16; E17; J03

International Patent Class (Additional): C07C-059/25; C12F-003/06

File Segment: CPI

Manual Codes (CPI/A-N): B10-C02; D03-H01; D05-C09; D05-D; E10-C02E; J03-B

Chemical Fragment Codes (M2):

\*01\* H4 H402 H482 H8 J0 J012 J1 J172 M280 M312 M321 M332 M344 M349 M381

M391 M416 M620 M720 M903 M904 M910 N120 N422 N513 Q221 Q435 R00540-P

Chemical Fragment Codes (M3):

\*01\* H4 H402 H482 H8 J0 J012 J1 J172 M280 M312 M321 M332 M344 M349 M381

M391 M416 M620 M720 M903 M904 M910 N120 N422 N513 Q221 Q435 R00540-P

Derwent Registry Numbers: 0540-P; 1512-S

Specific Compound Numbers: R00540-P

?

S PN=DE 19819884

S8 1 PN=DE 19819884

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①1 N° de publication : **2 646 421**  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **89 06141**

⑤1 Int Cl<sup>6</sup> : C 07 C 59/255; C 12 F 3/06.

⑫

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 26 avril 1989.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la  
demande : BOPI « Brevets » n° 44 du 2 novembre 1990.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-  
rentés :

⑦1 Demandeur(s) : *CENTRE NATIONAL DE LA RE-  
CHERCHE SCIENTIFIQUE (C.N.R.S.), Etablissement public  
doté de la personnalité civile et de l'autonomie financière.*  
— FR.

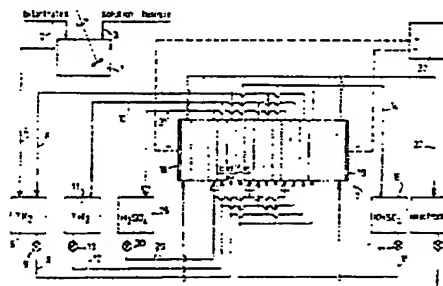
⑦2 Inventeur(s) : Rémy Audinos ; Sylvain Paci.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Cabinet Barre-Gatti-Laforgue.

⑤4 Procédé de fabrication d'acide tartrique à partir d'un bitartrate et applications pour la valorisation de sous-produits  
vinicoles.

⑤7 L'invention concerne un procédé de fabrication d'acide  
tartrique à partir de bitartrate provenant notamment de sous-  
produits vinicoles. Le procédé consiste à neutraliser le bitar-  
trate en vue de le transformer en un tartrate neutre soluble et  
de le mettre en solution aqueuse, puis à faire circuler cette  
solution dans un réacteur d'électrométathèse 7 formé de mem-  
branes *semi*-perméables échangeuses d'ions et d'un système  
générateur de protons, ledit réacteur étant soumis à un champ  
électrique continu, et à recueillir dans un des compartiments  
du réacteur la solution d'acide tartrique formé par métathèse.  
On recueille une solution pure dont la concentration peut être  
ajustée à la valeur désirée.



PROCEDE DE FABRICATION D'ACIDE TARTRIQUE  
A PARTIR D'UN BITARTRATE ET APPLICATIONS POUR LA  
VALORISATION DE SOUS-PRODUITS VINICOLES

5 L'invention concerne un procédé de fabrication d'acide tartrique ( $C_4H_6O_6$ ) à partir d'un bitartrate (encore désigné dans la nomenclature chimique par "hydrogénotartrate") ; elle s'applique tout particulièrement pour fabriquer de l'acide tartrique à partir des sous-produits  
10 vinicoles contenant du bitartrate de potassium (connu sous le nom de "crème de tartre").

Les utilisations de l'acide tartrique sont nombreuses, notamment dans les industries alimentaires (acidifiant), les industries pharmaceutiques (acidifiant et  
15 effervescent), les industries du bâtiment (retardateur de prise du béton)...

Une des voies de fabrication de l'acide tartrique consiste à le synthétiser à partir de dérivés du pétrole mais ce procédé est onéreux et les quantités  
20 fabriquées sont marginales.

La voie de fabrication la plus courante consiste à traiter des sous-produits vinicoles (tartres et lies sèches récupérés dans les caves de vinification ; essorés de lies et tartrate de calcium récupérés dans les  
25 distilleries), ce traitement comprenant essentiellement les étapes suivantes :

- . transformation du bitartrate contenu dans les sous-produits en un sel insoluble (tartrate insoluble),
- . séparation par voie physique du précipité  
30 obtenu et séchage de celui-ci,
- . déplacement de cation dudit précipité par réaction chimique avec un acide (généralement acide sulfurique) en vue de former un nouveau précipité dans une phase liquide constituée par une solution d'acide tartrique,
- 35 . élimination par voie physique du précipité en vue de recueillir la phase liquide,
- . purification et concentration de la solution d'acide tartrique par voie thermique.

Le défaut majeur de ce procédé est la

multiplicité des étapes qu'il exige, d'autant que la première étape s'opère habituellement en deux stades : une neutralisation par un lait de chaux ou de carbonate de calcium, complétée par l'addition d'un lait de sulfate de calcium en vue de précipiter tout le bitartrate sous forme de tartrate de calcium insoluble. Un tel procédé conduit à des installations de mise en oeuvre complexes.

La présente invention se propose d'indiquer un nouveau procédé de fabrication d'acide tartrique à partir d'un bitartrate, bénéficiant d'une mise en oeuvre beaucoup plus simple.

Un objectif de l'invention est en particulier de produire directement une solution aqueuse d'acide tartrique pur à la concentration désirée, en l'absence de toute séparation solide/liquide (opération qui en pratique s'avère toujours délicate).

A cet effet le procédé visé par l'invention consiste :

20 . à neutraliser au moyen d'une base alcaline ou d'ammoniaque le bitartrate en vue de le transformer en un tartrate neutre soluble et de le mettre en solution aqueuse,

25 . à faire circuler la solution de tartrate neutre soluble dans un réacteur d'électrométathèse comprenant au moins un motif élémentaire formé de membranes semi-perméables échangeuses d'ions et d'un système générateur de protons, lesquels sont agencés pour délimiter au moins deux compartiments soumis à une différence de potentiel continue engendrés par une anode et une cathode situées de part et 30 d'autre,

. et à recueillir dans le ou les compartiments correspondants la solution d'acide tartrique formé.

Selon un premier mode de mise en oeuvre du 35 procédé, le réacteur d'électrométathèse est réalisé avec un motif élémentaire formé de membranes alternativement échangeuses d'anions et de cations, le système générateur de protons étant disposé coté cathode de façon à délimiter trois compartiments contigus : un compartiment médian, un 40 compartiment latéral coté cathode et un compartiment latéral

coté anode. La solution de tartrate neutre est amenée à circuler dans le compartiment médian, cependant que l'on recueille la solution d'acide tartrique dans le compartiment latéral coté anode et que l'on recueille une solution saline ou basique correspondant au cation du tartrate neutre dans le compartiment latéral coté cathode.

Le système générateur de protons de chaque motif peut comporter une membrane échangeuse d'ions qui délimite alors un compartiment supplémentaire, dit compartiment générateur de protons, contigu au compartiment latéral coté cathode. Dans ce cas, l'on fait circuler dans ce compartiment générateur de protons une solution acide qui apporte les protons. Cette solution acide est avantageusement une solution d'acide minéral fort à une concentration telle que la densité critique de courant de ladite solution d'acide soit supérieure à celle  $-j_c-$  du compartiment médian.

Le système générateur de protons de chaque motif peut aussi comporter une membrane bipolaire bordant le compartiment latéral coté cathode. La création et l'échange des protons s'effectuent alors au niveau de cette membrane bipolaire par dissociation ionique de l'eau.

Dans le mode de mise en oeuvre sus-évoqué, la solution saline ou basique correspondant au cation du tartrate neutre est recueillie dans un compartiment spécifique et est séparée des autres produits. Comme le produit recherché est l'acide tartrique, cette séparation n'est pas nécessaire et il est possible de mettre en oeuvre le procédé de l'invention selon un autre mode ci-après décrit.

30. Selon cet autre mode de mise en oeuvre, le réacteur d'électrométathèse est réalisé avec un motif élémentaire formé d'une membrane semi-perméable échangeuse d'anions et d'un système générateur de protons constitué par une membrane bipolaire de façon à délimiter pour chaque motif deux compartiments contigus. La solution de tartrate neutre est amenée à circuler dans le compartiment coté anode, ce compartiment ayant également pour fonction de recueillir la solution basique formée. La solution d'acide tartrique est recueillie dans l'autre compartiment. La création et le transfert de protons s'effectuent au niveau de la membrane

bipolaire (dissociation ionique de l'eau).

Ainsi, dans le procédé de l'invention, quel que soit le mode de mise en oeuvre, la première étape 5 s'oppose à la voie traditionnelle précédemment décrite puisque le bitartrate est transformé en un sel neutre soluble en vue d'obtenir une solution (et non amené à précipiter comme dans l'art antérieur). Toute base alcaline peut être utilisée pour réaliser cette transformation, mais on choisira de 10 préférence la base alcaline correspondant au cation du bitartrate initial, en particulier l'hydroxyde de potassium lorsque ce bitartrate est le bitartrate de potassium comme c'est le cas pour les sous-produits vinicoles.

La seconde étape du procédé (étape 15 d'électrométathèse) conduit directement à une solution d'acide tartrique pur à la concentration désirée, sans recours à une quelconque séparation des produits de la réaction de double décomposition.

Le procédé se réduit ainsi à deux étapes de 20 mise en oeuvre facile, exigeant des installations moins encombrantes et beaucoup moins complexes que les installations traditionnelles (celles-ci se limitant dans le cas de l'invention à une cuve de solubilisation et au réacteur d'électrométathèse à membranes).

Par ailleurs, le procédé de l'invention est 25 avantageusement mis en oeuvre dans les conditions suivantes qui optimisent le rendement électrique de production d'acide tartrique. En premier lieu, on applique de préférence entre l'anode et la cathode du réacteur d'électrométathèse une 30 différence de potentiel telle que la densité de courant dans les compartiments soit comprise entre  $0,5 j_c$  et  $0,95 j_c$ , où  $j_c$  est la densité critique du courant correspondant à la concentration de la solution de tartrate neutre. Cette densité critique de courant (ou "courant limite") est une grandeur 35 bien connue de l'homme de l'art ; différentes méthodes permettent de la déterminer expérimentalement (notamment méthode de Cowan et Brown...) préalablement à la mise en oeuvre. Le choix de la densité de courant dans la plage précitée donne un bon compromis entre la rapidité de formation 40 d'acide tartrique (imposant des densités élevées) et le

rendement électrique (décroissant en cas de décomposition de l'eau dans le compartiment contenant le tartrate neutre).

De plus, la réaction d'électrométathèse est de préférence réalisée à une température comprise entre la température ambiante et 60° C. A rendement électrique identique, cette température permet de réduire la surface des membranes, tout en évitant une dégradation de celles-ci. En pratique, une mise en oeuvre à température ambiante est tout à fait satisfaisante.

En outre, la réaction d'électrométathèse est avantageusement mise en oeuvre en faisant circuler la solution de tartrate neutre en circuit fermé de façon à l'appauvrir progressivement au cours des passages successifs dans le compartiment correspondant.

L'acide tartrique peut être recueilli soit par surverse du compartiment correspondant, soit en l'amenant à circuler en circuit fermé en vue de le recycler dans le compartiment correspondant pour l'enrichir jusqu'à la concentration désirée.

Le premier cas (surverse) conduit à une installation plus simple, mais la concentration de l'acide tartrique obtenue est ajustée une fois pour toute par les caractéristiques dimensionnelles du réacteur d'électrométathèse et les conditions opératoires. Dans le second cas (recyclage), au prix d'équipements de recyclage, on bénéficie d'une maîtrise plus souple de la concentration d'acide tartrique par ajustement du volume des solutions recyclées.

Si la variation de la concentration de la solution d'acide tartrique est  $\Delta C_b$  et la variation de concentration de la solution de tartrate neutre  $\Delta C_d$ , les volumes respectifs de solution d'acide tartrique  $V_b$  (volume final) et de solution de tartrate neutre  $V_d$  (volume initial) à mettre en oeuvre sont liés par la relation :

$$\frac{V_b}{V_d} = \frac{\Delta C_d}{\Delta C_b}.$$

Il suffit donc pour ajuster la concentration  $C_b$ , d'équiper les circuits fermés de circulation d'acide tartrique et de

tartrate neutre, de cuves de capacités appropriées et d'ajuster les volumes  $V_b$  et  $V_d$ .

Dans le cas d'un réacteur à au moins trois  
5 compartiments dans lequel une solution saline ou basique est recueillie dans le compartiment latéral coté cathode, l'on amène de préférence cette solution à circuler en circuit fermé en vue de la recycler dans ledit compartiment latéral. Cette mise en oeuvre détermine des économies d'eau, essentielles en  
10 pratique, et assure naturellement une conductivité croissante au cours du processus et donc des économies de consommation électrique.

Il est à noter que, en soi, sont connus des réactions d'électrométathèse dans d'autres domaines. (par  
15 exemple : brevet US 3.787.304 visant à régénérer les bains de décapage de l'acier ; brevet US 4.504.373 visant à régénérer la soude dans l'industrie de la rayonne) ; S. Flinn, Membrane science and technology, p. 150-170, Plenum Press, New York 1970, visant une réaction d'électrométathèse pour  
20 obtenir la forme acide d'un sel à partir de la forme neutre.

Le procédé de production d'acide tartrique conforme à l'invention peut être appliqué pour valoriser des sous-produits vinicoles et traiter soit des effluents de fabrication de moûts concentrés rectifiés ou de moûts  
25 électrodialysés qui sont récupérés dans les processus de vinification, soit des tartrates et lies qui sont récupérés dans les caves de vinification ou dans les distilleries.

La description qui suit en référence aux dessins annexés présente, à titre non limitatif, des  
30 installations de mise en oeuvre du procédé dans le cadre de cette application et des exemples de mise en oeuvre ; sur ces dessins qui font partie intégrante de la présente description :

- la figure 1 est un schéma d'installation  
35 avec recyclage des solutions,

- la figure 2 est une coupe schématique à échelle dilatée du réacteur d'électrométathèse équipant cette installation, réacteur doté de membranes échangeuses d'anions et de cations et d'un compartiment générateur de protons,

40 - la figure 3 est un diagramme donnant les



courbes de concentration de la solution d'acide tartrique (A) et de concentration de la solution de tartrate neutre (B) en fonction du temps dans le cas de l'exemple 2,

5 - la figure 4 est un schéma d'un autre mode de réalisation d'installation avec recueil par surverse de l'acide tartrique,

- la figure 5 est une coupe schématique à échelle dilatée du réacteur équipant l'installation de la  
10 figure 4, réacteur doté de membranes échangeuses d'anions et de cations et de membranes bipolaires pour la génération des protons,

- la figure 6 est un schéma d'un autre mode de réalisation d'installation avec recyclage des solutions,

15 - la figure 7 est une coupe schématique à échelle dilatée du réacteur équipant l'installation de la figure 6, réacteur doté de membranes échangeuses d'anions et de membranes bipolaires interposées pour la génération des protons.

#### 20 Exemple 1

Cet exemple a été mis en oeuvre au moyen d'une installation telle que représentée aux figures 1 et 2. Cette installation comprend un bac de dissolution 1 qui reçoit les sous-produits vinicoles destinés à être traités pour  
25 fabriquer de l'acide tartrique. Dans les exemples, ces sous-produits provenaient de distilleries et étaient constitués par une solution sursaturée de bitartrate de potassium préalablement clarifiée pour en éliminer les levures.

Cette solution arrive dans le bac 1 par un  
30 conduit 2 et est neutralisée par une solution de potasse déversée par un conduit 3. Celle-ci est préalablement préparée à partir de pailettes de potasse (hydroxyde de potassium) de façon à obtenir dans le bac 1 une solution neutre de titre désiré.

35 Une sonde à pH et des analyses par prélèvements permettent de vérifier cette neutralité et ce titre afin d'ajuster l'apport de potasse et d'eau. Le bac 1 est soumis à une agitation continue. (Il est à noter que le milieu de dissolution peut être constitué par une solution de  
40 tartrate épuisée dans une opération précédente)..

A partir du bac 1, un conduit 4 alimente une cuve 5 de tartrate neutre soluble (avec un filtrage interposé). Le volume liquide transféré dans la cuve 5 est 5 ajusté à une valeur initiale prédéterminée.

La cuve 5 est également équipée d'un conduit 6 pour recevoir une solution recyclée de tartrate neutre provenant du réacteur d'électrométathèse 7.

En sortie de la cuve 5, un conduit 8 équipé 10 d'une pompe 9 alimente le réacteur d'électrométathèse 7 en tartrate neutre.

La solution d'acide tartrique formé dans le réacteur 7 est recueillie par un conduit 10 qui aboutit à une cuve 11 d'acide tartrique, de volume défini. Un conduit 12 15 muni d'une pompe 13 recycle l'acide tartrique dans le réacteur 7.

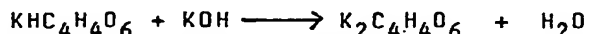
La solution d'hydrogénosulfate de potassium formée dans le réacteur 7 est recueillie par un conduit 14 qui aboutit à une cuve 15 de volume défini. Un conduit 16 muni 20 d'une pompe 17 recycle cette solution dans le réacteur.

Le réacteur 7 utilisé à cet exemple comprend plusieurs motifs élémentaires tels que M (figure 2) qui sont empilés entre deux électrodes : une anode 18 et une cathode 19. Ces électrodes sont reliées à un générateur de courant 25 continu réglé 32. En l'exemple, cinq motifs sont associés dans un montage type "filtre presse" doté à deux extrémités de deux compartiments 20 et 21 de rinçage des électrodes. De façon classique, ces compartiments sont alimentés par un circuit 22 de circulation d'une solution d'électrodat (acide 30 sulfurique à une mole par litre en l'exemple), comprenant un réservoir d'électrodat et une pompe de circulation.

Chaque motif élémentaire M comporte 4 membranes : deux membranes échangeuses de cations 23 et 25 et deux membranes échangeuses d'anions 24 et 26 placées en 35 alternance. Ces membranes définissent quatre compartiments (avec la membrane contiguë 27 de motif voisin) : d'une part, trois compartiments : b (latéral coté anode), d (médian), f (latéral coté cathode) dans lesquels circulent respectivement la solution d'acide tartrique, la solution de tartrate neutre 40 et la solution d'hydrogénosulfate ; d'autre part, un

compartiment g générateur de protons dans lequel on fait circuler de l'acide sulfurique provenant d'une cuve 28, par un conduit 29 muni d'une pompe 30, avec retour par un conduit 31.

5 Dans le bac de dissolution l, le bitartrate peu soluble est transformé en tartrate neutre soluble suivant la réaction :



(Par la suite, l'ensemble  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$  sera symbolisé par la 10 lettre T).

Le tartrate neutre  $\text{TK}_2$  arrive ensuite dans le réacteur d'électrométathèse où se déroulent les phénomènes suivants :

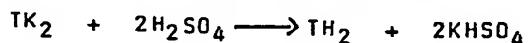
Dans le compartiment d, sous l'effet du 15 champ électrique, les anions tartrates migrent en direction de l'anode 18, franchissent la membrane échangeuse d'anions 24 et pénètrent dans le compartiment b qu'ils ne peuvent quitter car ils rencontrent sur leur trajectoire la membrane échangeuse de cations 23.

20 De même, dans ce même compartiment d, les cations potassiums migrent en direction de l'anode 19, franchissent la membrane échangeuse de cations 25 et pénètrent dans le compartiment f qu'ils ne peuvent quitter car ils rencontrent sur leur trajectoire la membrane échangeuse 25 d'anions 26.

Dans le compartiment b arrivent les protons qui proviennent du compartiment g du motif voisin après avoir franchi la membrane échangeuse de cations 23.

De même dans le compartiment f arrivent les 30 anions hydrogénosulfates qui proviennent du compartiment g après avoir franchi la membrane échangeuse d'anions 26.

Ainsi, par le jeu de ces migrations, les compartiments d et g se sont appauvris respectivement en tartrate neutre et en acide sulfurique tandis que les 35 compartiments b et f se sont enrichis respectivement en acide tartrique et en hydrogénosulfate de potassium. La réaction globale de métathèse est ainsi la suivante :



Dans ce mode de réalisation, chacun des 40 composants se trouve à l'état pur en solution dans des

compartiments différents.

Le volume contenu dans le circuit de tartrate neutre (cuve 5, conduits 6 et 8, compartiments d) est désigné par  $V_d$  et le volume contenu dans le circuit d'acide tartrique (cuve 11, conduits 10 et 12, compartiments b) est désigné par  $V_b$ .

Les conditions de mise en oeuvre choisies pour cet exemple 1 ont été les suivantes sur une installation 10 pilote :

Pour faciliter initialement le passage de courant dans le réacteur, l'on dispose dans la cuve 11 de l'eau acidifiée au moyen d'acide tartrique à la concentration de  $7,5 \cdot 10^{-2}$  g/l. De même, l'on dispose dans la cuve 15 de l'eau contenant de l'hydrogénosulfate de potassium à la concentration de  $6,8 \cdot 10^{-2}$  g/l.

Le titre de la solution de tartrate neutre issue du bac 1 est de 15 g/l.

La teneur de l'acide sulfurique disposé dans 20 le bac 28 est de 0,1 mole/l.

Dans cet essai, les volumes initiaux  $V_b$  et  $V_d$  sont identiques et de  $570 \text{ cm}^3$ .

Le volume d'acide sulfurique initialement disposé dans la cuve 28 est de 5 litres.

25 La température est la température ambiante du local ( $16^\circ\text{C}$ ).

La tension continue constante appliquée entre les électrodes 18 et 19 est de 10 volts ; après une heure de fonctionnement, la densité de courant dans le réacteur est de 30  $66,5 \text{ A/m}^2$  ; la densité critique de courant étant à ce moment là de  $95 \text{ A/m}^2$ .

La densité de courant rapportée à la densité critique  $j_c$  est ainsi de 0,7 et ce rapport est à peu près constant jusqu'à la fin de l'essai.

35 La durée de l'essai est de 600 minutes.

Au terme de cette durée, les concentrations obtenues sont les suivantes :

- solution d'acide tartrique : 9,5 g/l
- solution de tartrate neutre : 1,35 g/l

40 L'analyse de la solution d'acide tartrique

11

faite par spectroscopie UV et par spectroscopie d'émission montre que cette solution est pure (moins de 5 % d'impuretés).

### Exemple 2

5 Cet exemple est mis en oeuvre au moyen de l'installation déjà décrite à l'exemple 1 dans les mêmes conditions, à l'exception des grandeurs suivantes :

- volume  $V_b$  initial :  $215 \text{ cm}^3$
- volume  $V_d$  initial : 10 litres
- 10 - volume d'acide sulfurique : 20 litres
- température ambiante :  $26^\circ \text{C}$
- tension appliquée : 10 volts
- densité du courant au bout d'une heure :  $0,8 \text{ j}_c$

15 L'essai est mené pendant 10 heures, et les concentrations de tartrate neutre dans la cuve 5 et d'acide tartrique dans la cuve 11 sont dosées toutes les heures. Les courbes A et B de la figure 3 traduisent les résultats obtenus.

20 Le rapport des volumes  $\frac{V_b}{V_d}$  étant beaucoup

plus petit (voisin de  $2.10^{-2}$ ), la concentration finale de la solution d'acide tartrique est beaucoup plus élevée, soit 127 g/l (environ 15 fois plus élevée). La teneur finale de la

25 solution de tartrate neutre est de 7 g/l. On vérifie la relation théorique  $V_b = \frac{\Delta C_d}{\Delta C_b} V_d$

(sachant que le volume final  $V_b$  est de  $390 \text{ cm}^3$ ).

### 30 Exemple 3

Cet exemple a été mis en oeuvre au moyen d'une installation telle que représentée aux figures 4 et 5.

Cette installation est similaire à la précédente à l'exception des points suivants :

35 Le réacteur d'électrométathèse est constitué de motifs élémentaires M' formé chacun par un empilement de 3 membranes : une membrane bipolaire génératrice de protons 33, une membrane échangeuse d'anions 34, et une membrane échangeuse de cations 35. Ces membranes délimitent trois

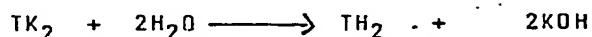
40 compartiments : b' (compartiment latéral coté anode contenant

la solution d'acide tartrique), d' (compartiment médian contenant la solution de tartrate neutre), f' (compartiment latéral coté cathode contenant une solution d'hydroxyde de potassium).

Les protons sont fournis dans ce cas par déplacement de l'équilibre ionique de l'eau contenue dans la membrane bipolaire, sous l'influence du champ électrique.

La face génératrice de protons de la membrane bipolaire 33 est tournée vers la cathode, et sa face génératrice d'ions hydroxyde vers l'anode.

La réaction globale de métathèse est dans ce cas :



Les composés récupérés sont de l'acide tartrique comme précédemment et de l'hydroxyde de potassium. Le transfert des ions vers le compartiment b' s'accompagne d'un transport d'eau, qui engendre un débordement de ce compartiment. En l'exemple, ce débordement est utilisé pour recueillir par surverse la solution d'acide tartrique dans une cuve 36.

Les deux autres solutions sont comme précédemment amenées à circuler en continu avec recyclage (bien entendu ce mode de réalisation ne nécessite pas la présence d'acide sulfurique pour générer les protons).

Les conditions de mise en oeuvre à cet exemple sont les suivantes :

- température ambiante : 24° C
  - tension appliquée : 25 volts
  - densité de courant au bout d'une heure : 0,74 j<sub>c</sub>
  - concentration initiale de la solution de tartrate neutre : 15 g/l
  - volume initial de la solution de tartrate neutre : 3,2 l
  - concentration initiale de la solution d'acide tartrique : 7,5.10<sup>-2</sup> g/l
  - concentration initiale de la solution d'hydroxyde de potassium : 2,8.10<sup>-2</sup> g/l
- La durée de l'essai est de 600 minutes. Au

13

terme de cette durée, les concentrations ou volume obtenus sont les suivants :

- solution d'acide tartrique : 101 g/l
- 5 - volume de solution d'acide tartrique recueillie par surverse : 50 cm<sup>3</sup>
- solution de tartrate neutre : 1,2 g/l
- solution d'hydroxyde de potassium : 15,1 g/l

10 Les analyses montrent que la solution d'acide tartrique est pure (moins de 5 % d'impuretés).

#### Exemple 4

Cet exemple est mis en oeuvre au moyen d'une installation telle que représentée aux figures 6 et 7. Cette  
15 installation est similaire à celle de l'exemple 3 (représentée aux figures 4 et 5) à l'exception des points suivants :

L'hydroxyde de potassium se trouvant en solution mélangé avec le tartrate neutre de potassium, cette installation comprend, non pas un circuit spécifique de  
20 circulation d'hydroxyde, mais un circuit commun 37 de circulation d'hydroxyde et de tartrate neutre.

Le réacteur d'électrométathèse est constitué de motifs élémentaires M" formé chacun par un empilement d'une membrane semi-perméable échangeuse d'anions 38 et d'une  
25 membrane bipolaire 39, cette dernière faisant office de générateur de protons. Ces membranes délimitent pour chaque motif deux compartiments contigus : b" (compartiment coté cathode contenant la solution d'acide tartrique formée) et df" (compartiment coté anode contenant la solution de tartrate  
30 neutre et d'hydroxyde de potassium).

Comme précédemment, la solution d'acide tartrique est recueillie par surverse. Les deux autres composés sont dans ce cas mélangés et amenés à circuler en continu dans le circuit 37.

35 Les conditions de mise en oeuvre à cet exemple sont les suivantes :

- température ambiante : 22° C
- tension appliquée : 18 volts
- densité de courant au bout d'une heure :

40 0,80 j<sub>c</sub>

14

- concentration initiale de la solution de tartrate neutre : 15 g/l
- volume initial de la solution de tartrate neutre : 1,71 l
- concentration initiale de la solution d'acide tartrique :  $7,5 \cdot 10^{-2}$  g/l

La durée de l'essai est de 240 minutes. Au terme de cette durée, les concentrations obtenues sont les 10 suivantes :

- solution d'acide tartrique : 33,2 g/l
- volume de solution d'acide tartrique recueilli par surverse : 20 cm<sup>3</sup>
- concentration de l'ion tartrate dans le mélange tartrate neutre/potasse : 6,44 g/l

Les analyses montrent que la solution d'acide tartrique est pure (moins de 5 % d'impuretés).



## REVENDEICATIONS

- 1/ - Procédé de fabrication d'acide tartrique à partir d'un bitartrate, caractérisé en ce qu'il consiste :
- 5 . à neutraliser au moyen d'une base alcaline ou d'ammoniaque le bitartrate en vue de le transformer en un tartrate neutre soluble et de le mettre en solution aqueuse,
- 10 . à constituer un réacteur d'électrométathèse comprenant au moins un motif élémentaire formé de membranes semi-perméables alternativement échangeuses d'anions et de cations et d'un système générateur de protons, agencés de façon à délimiter trois compartiments contigus, un médian et deux latéraux, soumis à une différence de potentiel continue engendrée par une anode et une cathode situées aux extrémités,
- 15 . à faire circuler la solution de tartrate neutre dans le compartiment médian de chaque motif,
- 20 . à recueillir dans le compartiment latéral coté anode, la solution d'acide tartrique formé et dans le compartiment latéral coté cathode, une solution saline ou basique correspondant au cation du tartrate neutre.
- 2/ - Procédé de fabrication selon la revendication 1, caractérisé en ce que :
- 25 . l'on constitue un réacteur d'électrométathèse dans lequel le système générateur de protons de chaque motif comporte une membrane échangeuse d'ions délimitant un compartiment générateur de protons, contigu au compartiment latéral coté cathode,
- 30 . l'on fait circuler une solution acide dans ledit compartiment générateur de protons.
- 3/ - Procédé de fabrication selon la revendication 2, caractérisé en ce que l'on fait circuler dans le compartiment générateur de protons une solution d'acide minéral fort à une concentration telle que la densité critique de courant de ladite solution d'acide soit supérieure à celle
- 35 -j<sub>c</sub>- du compartiment médian.
- 4/ - Procédé de fabrication selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on constitue un réacteur d'électrométathèse dans lequel le système générateur de protons de chaque motif comporte une membrane bipolaire
- 40 bordant chaque compartiment latéral.

5/ - Procédé de fabrication d'acide tartrique à partir d'un bitartrate, caractérisé en ce qu'il consiste :

. à neutraliser au moyen d'une base  
5 alcaline ou d'ammoniaque le bitartrate en vue de le transformer en un tartrate neutre soluble et de le mettre en solution aqueuse,

. à constituer un réacteur d'électrométathèse comprenant au moins un motif élémentaire formé d'une membrane  
10 semi-perméable échangeuse d'anions et d'un système générateur de protons constitué par une membrane bipolaire, de façon à délimiter pour chaque motif deux compartiments contigus soumis à une différence de potentiel continue engendrée par une anode et une cathode situées aux extrémités,

15 . à faire circuler la solution de tartrate neutre dans le compartiment coté anode,

. à recueillir dans l'autre compartiment la solution d'acide tartrique formé.

6/ - Procédé de fabrication selon l'une des  
20 revendications 1, 2, 3, 4 ou 5, caractérisé en ce que la neutralisation est réalisée au moyen de la base alcaline correspondant au cation du bitartrate initial, en particulier l'hydroxyde de potassium pour le bitartrate de potassium.

7/ - Procédé de fabrication selon l'une des  
25 revendications 1, 2, 3, 4, 5 ou 6, caractérisé en ce que l'on applique entre l'anode et la cathode du réacteur d'électrométathèse une différence de potentiel telle que la densité de courant dans les compartiments soit comprise entre  $0,5 j_c$  et  $0,95 j_c$ , où  $j_c$  est la densité critique du courant  
30 correspondant à la concentration de la solution de tartrate neutre.

8/ - Procédé de fabrication selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que :

. on fait circuler la solution de tartrate  
35 neutre en circuit fermé de façon à l'appauvrir progressivement au cours des passages successifs dans le compartiment correspondant,

. on recueille la solution d'acide tartrique par surverse du compartiment correspondant.

40 9/ - Procédé de fabrication selon l'une des

revendications 1 à 7, caractérisé en ce que :

. on fait circuler la solution de tartrate neutre en circuit fermé de façon à l'appauvrir progressivement  
5 au cours des passages successifs dans le compartiment correspondant,

. on recueille la solution d'acide tartrique et on l'amène à circuler en circuit fermé en vue de la recycler dans le compartiment correspondant pour l'enrichir  
10 jusqu'à la concentration désirée.

10/ - Procédé de fabrication selon la revendication 9, caractérisé en ce que l'on prévoit un circuit fermé de circulation de la solution d'acide tartrique et un circuit fermé de circulation de la solution de tartrate  
15 neutre, permettant de faire circuler des volumes respectifs de solution  $V_b$  et  $V_d$  tels que le rapport de ces volumes  $\frac{V_b}{V_d}$

soit proportionnel au rapport des variations de concentration  $\frac{\Delta C_d}{\Delta C_b}$  où  $\Delta C_b$  est la variation de concentration de la  
20 solution d'acide tartrique désirée et  $\Delta C_d$  la variation de concentration de la solution de tartrate neutre.

11/ - Procédé de fabrication selon l'une des revendications 1, 2, 3, 4, 6, 7, 8, 9 ou 10 dans lequel on  
25 recueille dans le compartiment latéral coté cathode, la solution saline ou basique correspondant au cation du tartrate neutre, caractérisé en ce qu'on amène cette solution à circuler en circuit fermé en vue de la recycler dans ledit compartiment latéral.

30 12/ - Procédé de fabrication selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la réaction d'électrométhèse est réalisée à une température comprise entre la température ambiante et 60° C.

13/ - Application du procédé conforme à l'une  
35 des revendications 1 à 12 pour le traitement d'effluents de fabrication de moûts concentrés rectifiés ou de moûts électrodialysés, récupérés dans un processus de vinification.

14/ - Application du procédé conforme à l'une des revendications 1 à 12 pour le traitement de tartrates et  
40 lies, récupérés dans des caves de vinification.

2646421

18

15/ - Application du procédé conforme à l'une  
des revendications 1 à 12 pour le traitement de lies et  
tartrates récupérés dans des distilleries.

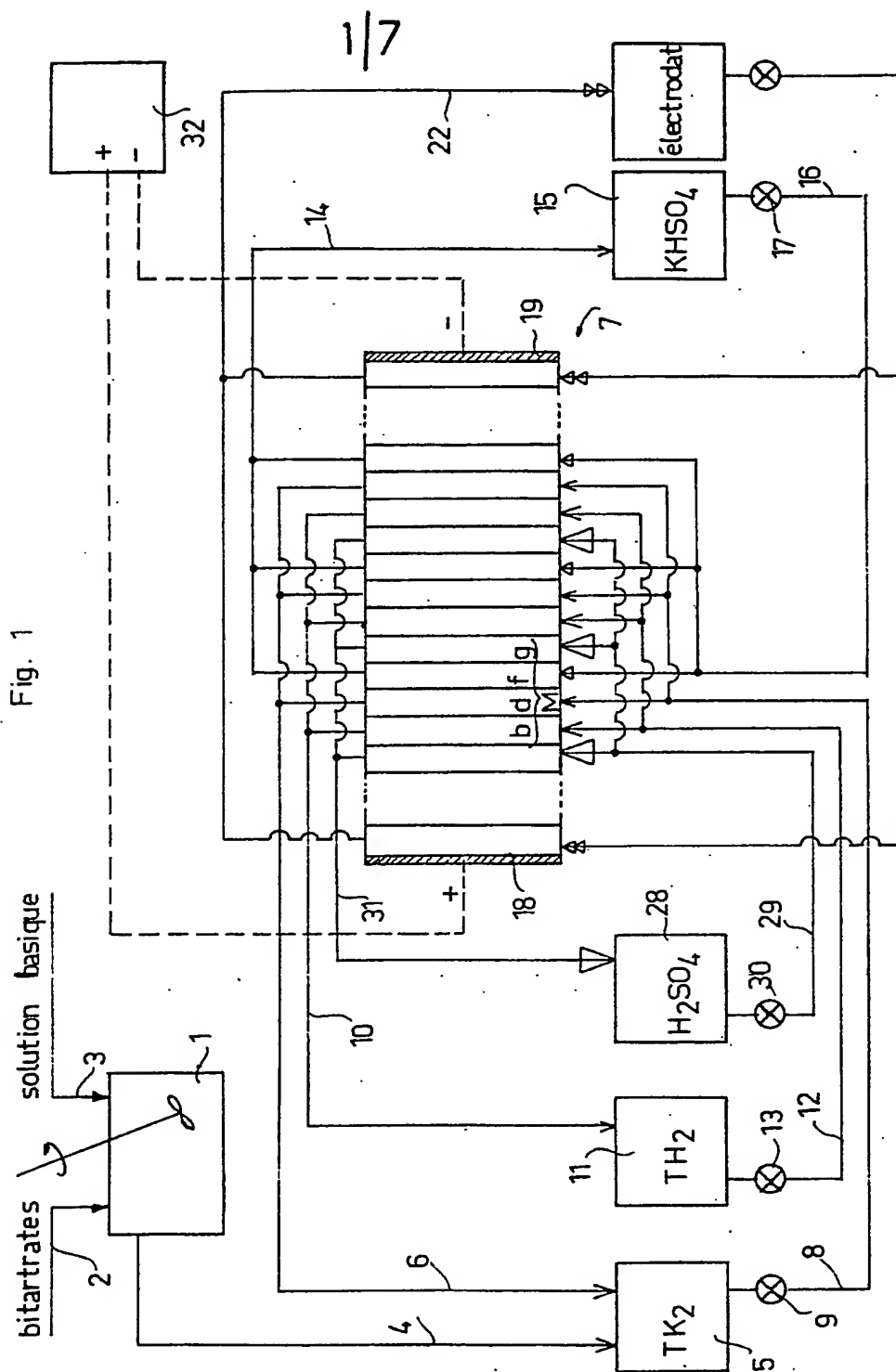
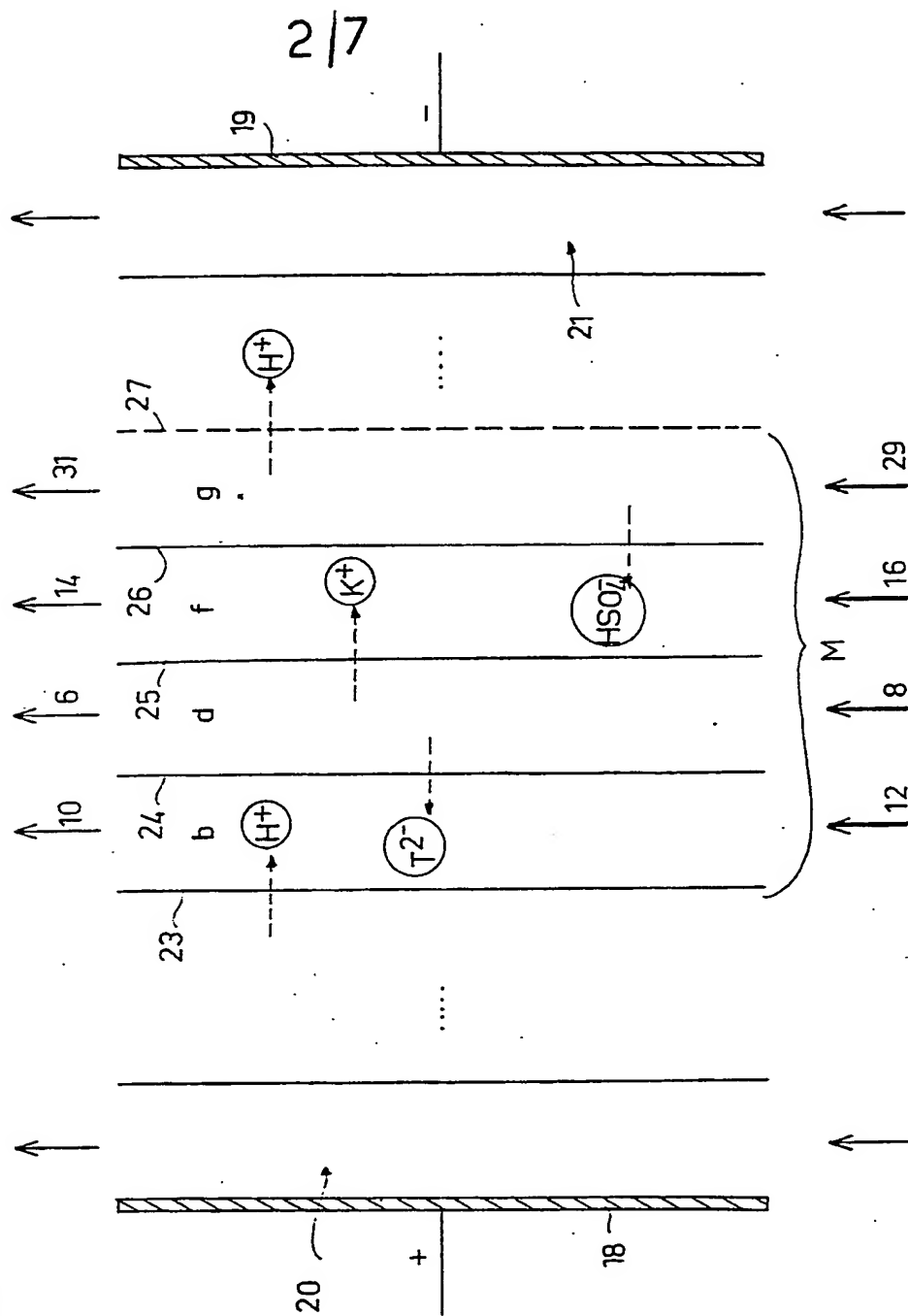
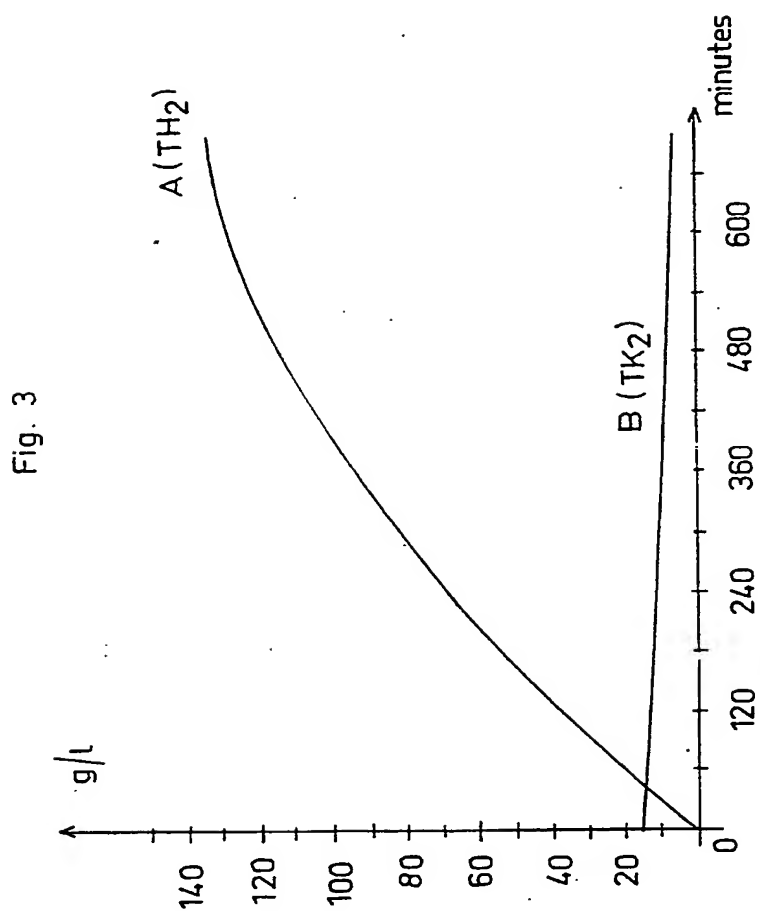
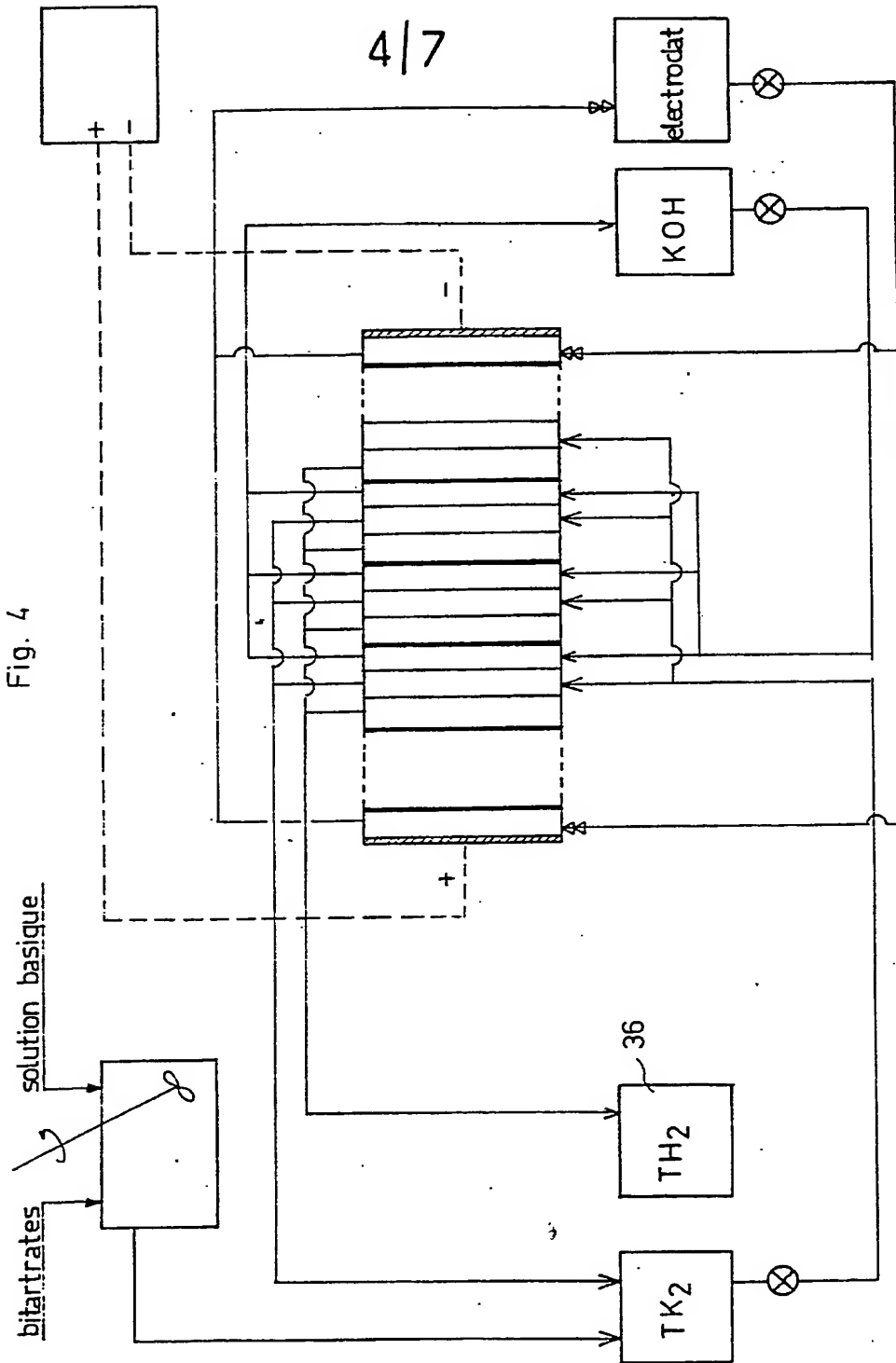


Fig.2



3/7





4/7



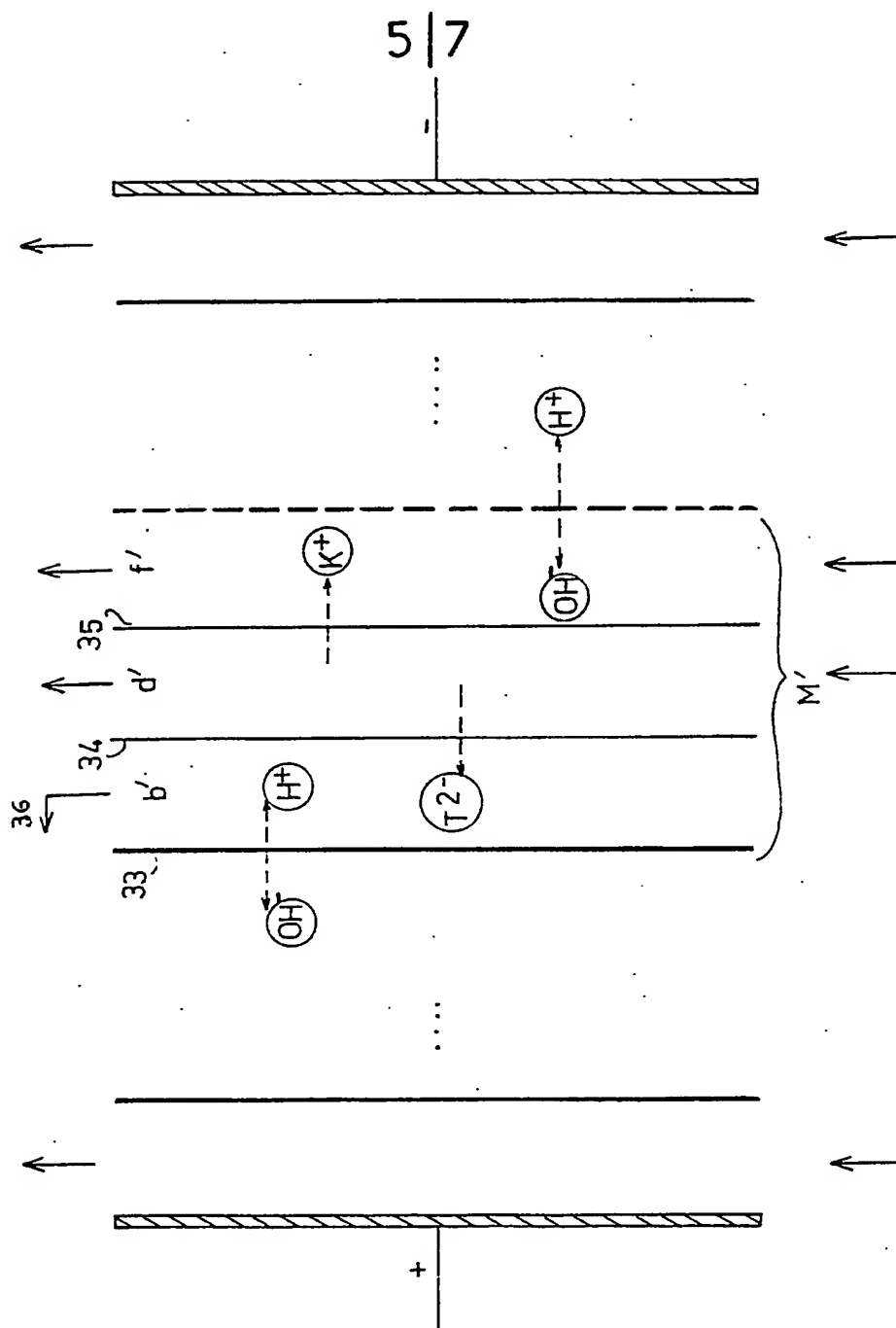
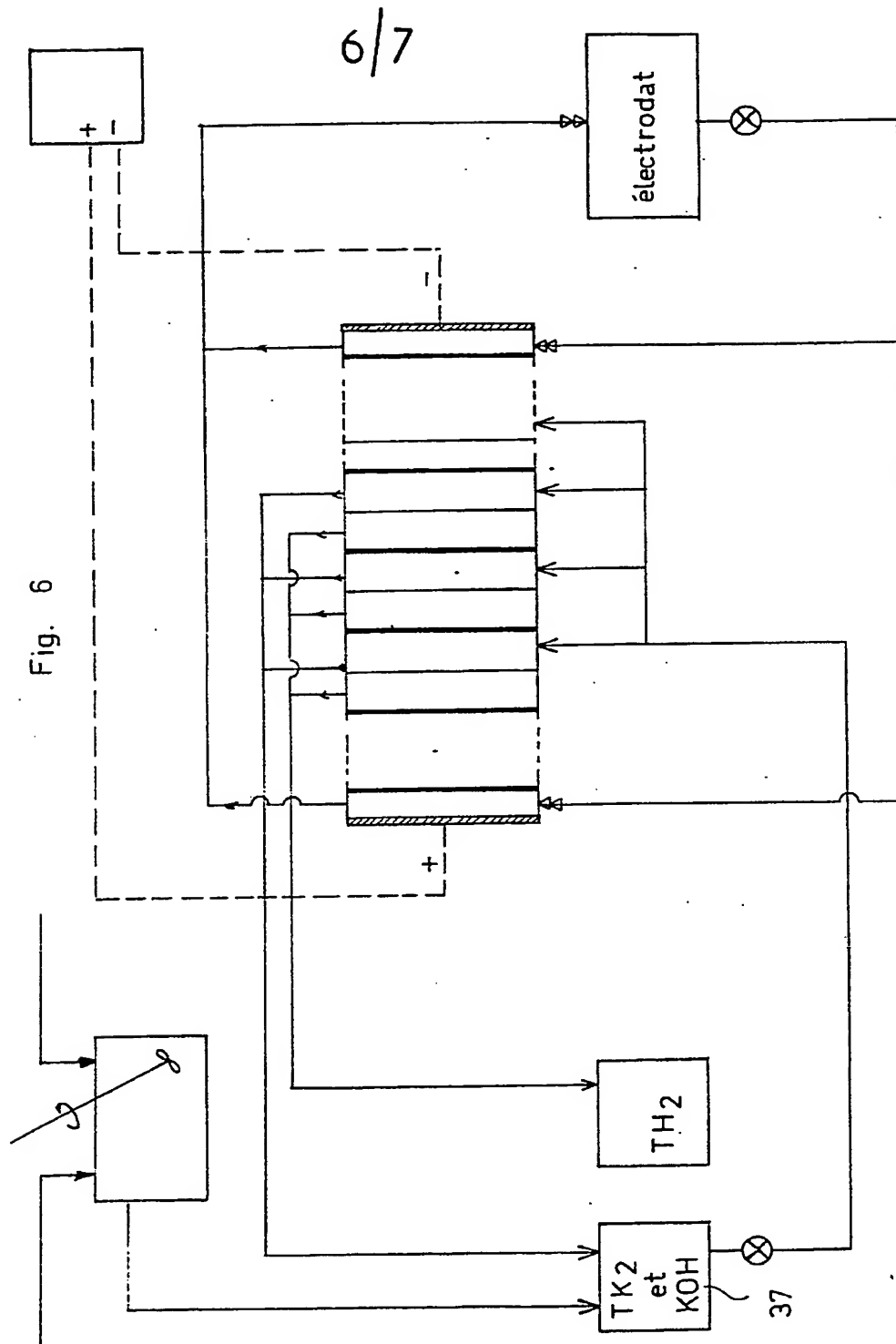


Fig. 5



7/7

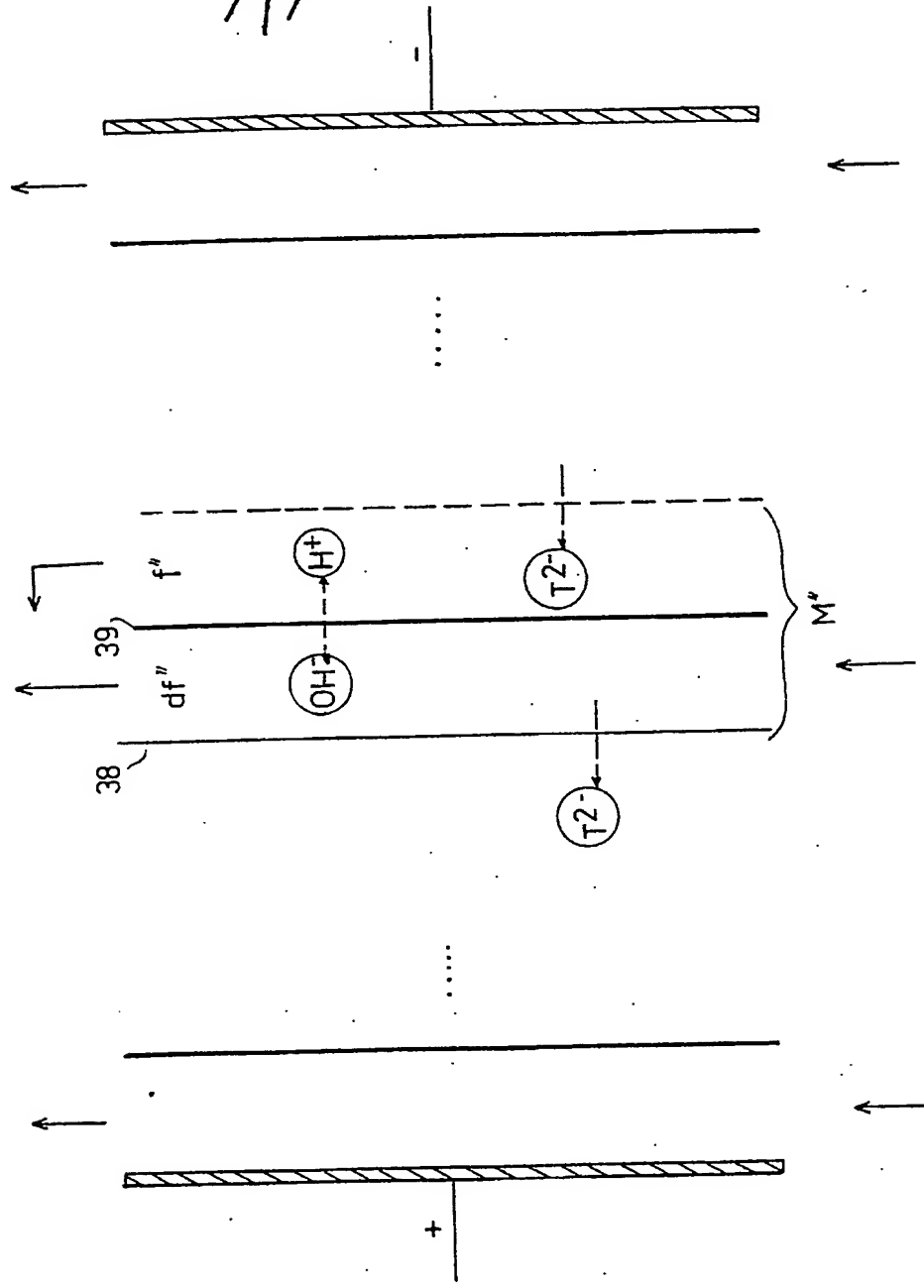


Fig. 7